

PAT-NO: JP410247520A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10247520 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

PUBN-DATE: September 14, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKADA, MIKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP09062226

APPL-DATE: February 28, 1997

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M006/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance safety by maintaining battery performance, realize high capacity by improving a utilization factor of an active material, and reduce a cost by omitting a safety securing element, by providing porous high polymer electrolyte in an electrode, and holding electrolyte having the volume of a specific rate by a positive electrode, a negative electrode or a separator.

SOLUTION: Since porous high polymer electrolyte swelling by or wet with electrolyte is provided in a hole or on a surface of an electrode, even electrolyte having the volume of 30 to 95% of the hole volume of the electrode and a separator uniformly spreads over the whole electrode. Ions diffuse at high speed in free electrolyte held in a hole of a porous high polymer together with gas, and even if the electrolyte is gasified by heating or the like, a local pressure- increase is restrained by the gas in the vicinity of the electrode, and restriction of utilization of an active material is relieved. It is desirable to use at least one among copolymers containing a polyvinylidene fluoride, polyacrylonitrile, polyvinyl chloride and a monomer to constitute these in a structure as the porous high polymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-247520

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
6/18

H 0 1 M 10/40  
6/18

B  
E

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-62226

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 岡田 幹雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質を使用した非水電解質電池は、固体電解質中のイオンの拡散速度が有機電解液と比較して非常に遅いために、電極反応に必要なリチウムイオンの供給が十分におこなわれず、高率での充放電及び低温での充放電をおこなった場合に十分な電池性能が得られないという問題点があった。本発明は、有機電解液を使用した場合の電池性能を維持したまま電池の安全性を向上させ、結果として、活物質の利用効率の向上による電池の高容量化及び安全化素子の省略による電池の低コスト化を可能とするものである。

【解決手段】 有孔性高分子電解質を備えた電極を備え、孔体積の30%以上95%以下の体積の電解液を保持させた、正極、負極あるいはセパレータを備えた非水電解質電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有孔性高分子電解質を備えた電極を備え、孔体積の30%以上95%以下の体積の電解液を保持させた、正極、負極あるいはセパレータを備えたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、および前記有機高分子を構成する各種モノマーを構造中に有する共重合体のうち少なくとも一つを備えたことを特徴とする、請求項1記載の非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在市販されているリチウムイオン二次電池は、正極にコバルト酸リチウム等の遷移金属の複合酸化物活物質、負極にグラファイト等の炭素系活物質を用い、ポリエチレン又はポリプロピレン等の多孔性セパレータを介在させてこれらの正・負極を対向させた構造となっている。そして、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の各種炭酸エステルに $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等のリチウム塩を溶解させた溶液を電解液として用いている。

【0003】リチウムイオン二次電池の正・負極は、活物質粒子、結着剤としての高分子、そして活物質の電子伝導性が不十分である場合にはアセチレンブラック等の導電剤を混練したものを集電体に塗布し、プレスして製作している。このようにして製作した正・負極は、活物質粒子の隙間が孔となっており、その孔に電解液を染み込ませることによって、電極反応に必要なリチウムイオンの移動経路を十分に確保し、十分な電池性能を得ることができるようになってきている。

【0004】上記のリチウムイオン電池及び負極に金属リチウムを使用したリチウム電池等の非水電解質電池は、電解質に水溶液を使用した鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池などと異なり、電解質に可燃性の有機電解液を使用するため、その安全性上の問題から、活物質の利用度を制限する必要があり電池の容量が制限され、また、安全弁、保護回路、PTC素子等の、様々な安全化素子を備える必要があり、コストが高くなるという問題がある。

【0005】従って、有機電解液の代わりに、より化学反応性に乏しい固体高分子電解質を用いることによって電池の安全性を向上させ、上記の安全化素子を省略することが試みられている。また、電池形状の柔軟性、製造工程の簡易化、製造コストの削減等の目的においても固体高分子電解質の適用が試みられている。

【0006】高分子電解質としては、ポリエチレンオキ

シド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテルとアルカリ金属塩との錯体が多く研究されている。しかし、ポリエーテルは十分な機械的強度を保ったまま高いイオン導電性を得ることが困難であり、しかも導電率が温度に大きく影響されるために室温で十分な導電率が得られないことから、ポリエーテルを側鎖に有するくし型高分子、ポリエーテル鎖と他のモノマーの共重合体、ポリエーテルを側鎖に有するポリシロキサンまたはポリフォスファゼン、ポリエーテルの架橋体などが試みられている。

10

【0007】さらに、高分子に電解液を含浸させることによってゲル状の固体電解質を製作し、非水電解質電池に適用することも試みられている。このゲル状の固体電解質において使用されている高分子には、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルサルホン、ポリビニルピロリジノン等がある。フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いることによって高分子の結晶化度を低下させ、電解液を含浸し易くして導電率を向上させることも試みられている。また、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリビニルピロリドン等のラテックスの乾燥によって高分子膜を製作し、これに電解液を含浸させることによってリチウムイオン導電性高分子膜を製作することも試みられている。

20

【0008】しかし、有機電解液の代わりに固体電解質を用いた場合には、電解質中のイオンの拡散速度が遅くなるために、充放電の際に正・負極で必要とされるリチウムイオンの供給が十分におこなわれず、高率充放電、低温充放電をおこなった場合に十分な電池性能が得られないという問題点があった。

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従来の、有機電解液を使用した非水電解質電池は、電極が高分子電解質を備えていなかった。従って、電極が電解液を吸収して電極全体に均一に電解液を行き渡らせることがないために、電池への電解液の注液量が少ない場合には、電解液が電池全体に均一に行き渡らないために、十分な電池性能が得られなかった。従って、十分な電池性能を得るためには、多量に電解液を注液する必要があり、その結果として電極及びセパレータの孔中、及び電極とセパレータとの隙間は、すべて電解液で占められていた。従って、釘刺し等の安全性試験をおこなった場合、圧力上昇に対してクッションとなる気体が電極近傍に存在しないために、内部短絡箇所の発熱による、その近辺の電解液の気化によって局所的に圧力が急激に増大し、発熱連鎖反応の発端となる反応が生じ易くなり、その安全性が低下する。従って、電池の安全性を向上させるために、活物質の利用度を制限する必要があり電池の容量が制限され、また、様々な安全化素子を備える必要があるためにコストが高くなるという問題点があった。

40

50

【0010】従来の固体電解質を使用した非水電解質電池は、固体電解質中のイオンの拡散速度が有機電解液と比較して非常に遅いために、電極反応に必要なリチウムイオンの供給が十分におこなわれず、高率での充放電及び低温での充放電をおこなった場合に十分な電池性能が得られないという問題点があった。

【0011】本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、有機電解液を使用した場合の電池性能を維持したまま電池の安全性を向上させ、結果として、活物質活用率の向上による電池の高容量化及び安全化素子の省略による電池の低コスト化を可能とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】そこで、下記発明により上記課題を解決するものである。

【0013】有孔性高分子電解質を備えた電極を備え、孔体積の30%以上95%以下の体積の電解液を保持させた、正極、負極あるいはセパレータを備えたこと、また、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、および前記有機高分子を構成する各種モノマーを構造中に有する共重合体のうち少なくとも一つを備えたことを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明による非水電解質電池は、電極の孔中又は電極の表面に、電解液で膨潤又は湿潤する有孔性高分子電解質を備える。その有孔性高分子電解質は、電解液で膨潤又は湿潤する性質を有するために、電池への注液量が少ない場合であっても、電解液を吸収して電極全体に均一に行き渡らせることができる。従って、セパレータの孔及び、電極の孔などの孔のすべてを占めるのに十分な電解液量よりも少量の電解液を電池に保持させることによって、セパレータの孔中又は、電極の孔中などに気体の部分が残るようにした場合であっても、電解液を電極全体に行き渡らせて十分な電池性能を得ることができる。従って、釘刺し等の安全性試験をおこなった場合、圧力上昇に対してクッションとなる気体が電極近傍に存在するために、内部短絡箇所の発熱によってその近辺の電解液が気化した場合であっても、局所的な圧力上昇が大幅に緩和され、発熱連鎖反応の発端とならずに復元が生じ難くなり、その安全性が向上する。従って、電池の安全性を向上させるために、制限されていた活物質の利用効率を向上させることが可能となるために高容量の電池とすることができ、また、様々な安全化素子を省略することが可能になるためにコストを低くすることができる。

【0015】本発明においては、従来の固体電解質電池と異なり、電極の備える高分子が気体と遊離の電解液とを保持した孔を有するために、遊離の電解液中をイオンが高速で拡散して十分な電池性能が得られる。

【0016】本発明において使用する、電解液で膨潤又は湿潤する有孔性高分子は、電池中で高分子電解質とし

て作用するために、高分子の孔中の電解液中のみでなく、電解液で膨潤又は湿潤した高分子の部分をもイオンが移動可能となる。従って、電極の高分子によって覆われた部分へも十分にイオンの供給が行われる。本発明による高分子電解質は孔を有しているために、イオンは高分子電解質の孔中の電解液中を高速に移動することができ、また、電極の高分子電解質に覆われた部分から高分子電解質の孔までの距離は非常に短い。従って、高分子電解質中のイオンの拡散数が電解液と比較して小さい場合であっても、速やかに電極へのイオンの供給が行われ、十分な電池性能が得られる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0018】（実施例1）下記の手順にしたがって、実施例1の本発明による非水電解質電池を製作した。

【0019】グラファイト81Wt%、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）9Wt%、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）10Wt%を混合した活物質ペーストを幅22mm、長さ500mm、厚さ14μmの銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた負極を製作した。

【0020】上記の負極の両面に、PVDF20Wt%をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）80Wt%に溶解した高分子ペーストを、ドクターブレード法を用いて塗布した。その際、ドクターブレードの刃の隙間を100μmに設定した。この負極を、2時間放置して、高分子ペーストを浸透圧によって活物質層の孔中に浸透させた後に水中に浸漬させて、NMPを水で置換するという湿式法を用いて、PVDFに対して連通多孔化処理を施してPVDFを固化した。有孔性PVDFは、負極の孔中及び表面の両方に配置され、負極表面のPVDF層の厚さは10μmであった。以上の方法によって、有孔性PVDFを備えた負極を製作した。

【0021】コバルト酸リチウム70Wt%、アセチレンブラック6Wt%、PVDF9Wt%、NMP15Wt%を混合したものを幅20mm、長さ480mm、厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業をアルミニウム箔の両面に対しておこない、両面に活物質層を備えた正極を製作した。

【0022】このようにして準備した正極及び負極を多孔度40%のポリエチレン性セパレータと重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのステンレスケース中に挿入して、角形電池を組み立てた。この電池の内部に、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比率1:1で混合し、1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を加えた電解液を真空注液によって加え、負極が備える有孔性PVDFを

電解液で膨潤させて、有孔性の高分子電解質とした。電解液の注液量を変化させることによって、8種類の本発明による電池(A)、(B)、(C)、(D)、

(E)、(F)、(G)及び(H)を各2個製作した。

【0023】(実施例2)負極への高分子の塗布をおこなわず、正極への高分子の塗布をおこなったこと以外は、実施例1の本発明による電池(A)、(B)、

(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)と同様にして、実施例2の本発明による電池(I)、

(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び

(P)を各2個製作した。正極への高分子の塗布は、つぎのようにおこなった。

【0024】実施例1と同様にして製作した正極の両面に、PVDF20Wt%をNMP80Wt%に溶解した高分子ペーストを、ドクターブレード法を用いて塗布した。その際、ドクターブレードの刃の隙間を100 $\mu$ mに設定した。この正極を、2時間放置して、高分子ペーストを浸透圧によって活物質層の孔中に浸透させた後に水中に浸漬させて、NMPを水で置換するという湿式法を用いて、PVDFに対して連通多孔化処理を施してPVDFを固化した。有孔性PVDFは、正極の孔中及び表面の両方に配置され、正極表面のPVDF層の厚さは10 $\mu$ mであった。以上の方法によって、有孔性PVDFを備えた正極を製作した。

【0025】電解液の注液によって、正極が備える有孔性PVDFは電解液で膨潤して、有孔性の高分子電解質となった。

【0026】(実施例3)正極と負極との両方に高分子の塗布をおこなったこと以外は、実施例1の本発明による電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、

(F)、(G)及び(H)と同様にして、実施例3の本発明による電池(Q)、(R)、(S)、(T)、

(U)、(V)、(W)及び(X)を各2個製作した。負極への高分子の塗布は実施例1と、正極への高分子の塗布は実施例2と同様にしておこなった。

【0027】電解液の注液によって、正極及び負極が備える有孔性PVDFは電解液で膨潤して、有孔性の高分子電解質となった。

子電解質となった。

【0028】(比較例)比較例として、電極への高分子の塗布をおこなわないこと及び、電解液の注液量以外は、本発明による(A)と同様にして、公称容量400mAh程度の従来から公知である電池(Y)を2個製作した。この電池への電解液の注液量は、十分な電池性能を示すのに必要な最小量とした。

【0029】これらの本発明による、実施例1の電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)、実施例2の電池(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び(P)、

実施例3の電池(Q)、(R)、(S)、(T)、(U)、(V)、(W)及び(X)、及び従来から公知である電池(Y)の各2個を用いて、25℃において、1CAの電流で4.1Vまで充電し、続いて4.1Vの定電圧で2時間充電した後、2CAの電流で2.5Vまで放電した。これらの試験の結果、本発明による、実施例1の電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)、実施例2の電池(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び(P)、実施例3の電池(Q)、(R)、(S)、(T)、(U)、(V)、(W)及び(X)、及び従来から公知である電池(Y)は、すべて同程度の放電容量を示し、その電池性能に差はみられなかった。

【0030】上記の充放電試験の後に、本発明による、実施例1の電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)、実施例2の電池(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び(P)、実施例3の電池(Q)、(R)、(S)、(T)、(U)、(V)、(W)及び(X)、及び従来から公知である電池(Y)の各1個を解体し、正極、負極、及びセパレータが保持する電解液量の測定をおこなった結果、各電池において正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比はすべて同じであった。これらの結果を表1、2、3及び4に示す。

【0031】

【表1】

電池	正極、負極、及びセパレータ の孔体積に占める電解液の体 積比 (%)	釘刺し試験結果
A	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
B	36	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
C	46	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
D	57	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
E	70	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
F	78	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
G	88	安全弁作動。 発煙が生じた。
H	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

【表2】

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
I	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
J	37	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
K	45	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
L	55	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
M	68	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
N	78	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
O	87	安全弁作動。 発煙が生じた。
P	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

【表3】

11

12

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
Q	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
R	39	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
S	49	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
T	58	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
U	71	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
V	79	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
W	86	安全弁作動。 発煙が生じた。
X	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

【表4】

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
Y	100	電池破裂。発火が生じた。

また、本発明による、実施例1の電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)、実施例2の電池(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び(P)、実施例3の電池(Q)、(R)、(S)、(T)、(U)、(V)、(W)及び(X)、及び従来から公知である電池(Y)の各1個を用いてつぎのような安全性の比較試験をおこなった。これらの電池を用いて、室温において、1CAの電流で4.5Vまで充電し、続いて4.5Vの定電圧で2時間充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた。その結果を表1、2、3及び4に示す。

【0032】これらの結果から、本発明による、実施例\*

40 \*1の電池(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)及び(H)、実施例2の電池(I)、(J)、(K)、(L)、(M)、(N)、(O)及び(P)、実施例3の電池(Q)、(R)、(S)、(T)、(U)、(V)、(W)及び(X)は、従来から公知である電池(Y)よりも安全性に優れた電池であるということができ、また本発明による電池においては、正極、負極、及びセパレータが保持する電解液量が少ないほど安全性に優れた電池であるということができ

【0033】前記実施例では、有機高分子電解質の高分子としてポリビニリデンフルオライドを使用している



13

が、これ以外にもポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル及びビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いて同様の電池製作、充放電試験及び安全性試験をおこなったが、すべてポリビニリデンフルオライドを用いた場合と同様の結果を示した。

【0034】前記実施例では、有機高分子電解質の高分子としてポリビニリデンフルオライドを使用しているが、これに限定されるものではなく、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記有機高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0035】また、前記実施例における電池においては、セパレータとしてポリエチレンの多孔膜を用いたが、これに限定されるものではなく、ポリプロピレンであってもよく、ポリエチレンとポリプロピレンの積層体であってもよい。また、セパレータの多孔化法は、延伸法、湿式法、発泡剤を用いる方法、粉末を接着する方法、膜中に固体を析出させる方法のいずれであってもよい。

【0036】また、前記実施例における電池においては、正・負極間の短絡防止膜としてポリエチレンのセパレータを用いたが、正極又は負極の少なくとも一方に塗布した高分子によって正・負極間の短絡が防止される場合には、セパレータを用いなくともよい。

【0037】また、前記実施例における電池においては、正極又は負極の孔中及び表面の両方に高分子電解質を配置したが、孔中又は表面の一方だけに高分子電解質を配置させてもよい。

【0038】また、前記実施例における電池においては、有孔性高分子電解質として湿式法によって多孔化したPVDFを用いたが、高分子の多孔化法はこれに限定されるものではなく、発泡剤を用いる方法、又は、粉末を接着する方法などであってもよい。

【0039】また、前記実施例における電池においては、非水電解液としてECとDECとの混合溶液を用いているが、これに限定されるものではなく、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこ

14

れらの混合物を使用してもよい。

【0040】さらに、前記実施例においては、非水電解液に含有させる塩として $\text{LiPF}_6$ を使用しているが、その他に、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0041】さらに、前記実施例においては、正極材料たるアルカリ金属を吸蔵放出可能な化合物として $\text{LiCoO}_2$ を使用した。これに限定されるものではない。これ以外にも、無機化合物としては、組成式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 、又は $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物を用いることができる。その具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性有機高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0042】さらに、前記実施例においては、負極材料たる化合物としてグラファイトを使用しているが、その他に、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 $\text{LiFe}_2\text{O}_3$ 等の遷移金属複合酸化物、 $\text{MoO}_2$ 、スズ酸化物等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【0043】

【発明の効果】以上述べたように、本発明にかかる非水電解質電池は、つぎのことを特徴とする。

【0044】本発明による非水電解質電池は、電極の孔中又は電極の表面に、電解液で膨潤又は湿潤する有孔性高分子電解質を備える。その有孔性高分子電解質は、電解液で膨潤又は湿潤する性質を有するために、電池への注液量が少ない場合であっても、電解液を吸収して電極全体に均一に行き渡らせることができる。従って、セパレータの孔及び、電極の孔などの孔のすべてを占めるのに十分な電解液量よりも少量の電解液を電池に保持させることによって、セパレータの孔中又は、電極の孔中などに気体の部分が残るようにした場合であっても、電解液を電極全体に行き渡らせて十分な電池性能を得ることができる。従って、釘刺し等の安全性試験をおこなった場合、圧力上昇に対してクッションとなる気体が電極近傍に存在するために、内部短絡箇所の発熱によってその近辺の電解液が気化した場合であっても、局所的な圧力上昇が大幅に緩和され、発熱連鎖反応の発端となる反応が生じ難くなり、その安全性が向上する。従って、電池の安全性を向上させるために、制限されていた活物質の

15

利用率を向上させることが可能となるために高容量の電池とすることができ、また、様々な安全化素子を省略することが可能になるためにコストを低くすることができる。

【0045】本発明においては、従来の固体電解質電池と異なり、電極の備える高分子が気体と遊離の電解液とを保持した孔を有するために、遊離の電解液中をイオンが高速で拡散して十分な電池性能が得られる。

【0046】本発明において使用する、電解液で膨潤又は湿潤する有孔性高分子は、電池中で高分子電解質として作用するために、高分子の孔中の電解液中のみでな

16

く、電解液で膨潤又は湿潤した高分子の部分をもイオンが移動可能となる。従って、電極の高分子によって覆われた部分へも十分にイオンの供給が行われる。本発明による高分子電解質は孔を有しているために、イオンは高分子電解質の孔中の電解液中を高速に移動することができ、また、電極の高分子電解質に覆われた部分から高分子電解質の孔までの距離は非常に短い。従って、高分子電解質中のイオンの拡散係数が電解液と比較して小さい場合であっても、速やかに電極へのイオンの供給が行われ、十分な電池性能が得られる。

10

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The multiple oxide active material of transition metals, such as a cobalt acid lithium, is used for a positive electrode, it uses carbon system active materials, such as graphite, for a negative electrode, and the rechargeable lithium-ion battery by which current marketing is carried out has structure which porous separators, such as polyethylene or polypropylene, were made to be placed between, and forward [ these ] and negative electrodes were made to counter. and various carbonates, such as ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate, -- LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> etc. -- the solution in which lithium salt was dissolved is used as the electrolytic solution.

[0003] When an active material particle, the giant molecule as a binder, and the electronic conduction nature of an active material are inadequate, forward and the negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery apply to a charge collector what kneaded electric conduction agents, such as acetylene black, and is pressing and manufacturing it. Thus, the clearance between active material particles serves as a hole, and by infiltrating the electrolytic solution into the hole, manufactured forward and the negative electrode fully secure the moving trucking of a lithium ion required for electrode reaction, and can obtain sufficient cell engine performance now.

[0004] Nonaqueous electrolyte cells, such as a lithium cell which used the metal lithium for an above-mentioned lithium ion battery and an above-mentioned negative electrode In order to use the inflammable organic electrolytic solution for an electrolyte unlike the lead accumulator which used the water solution for the electrolyte, a nickel-cadmium battery, a nickel hydride battery, etc., It is necessary to restrict the utilization factor of an active material, and for the capacity of a cell to be restricted from the problem on the safety, and to have various safing components, such as a relief valve, a protection network, and a PTC component, and there is a problem that cost becomes high.

[0005] Therefore, instead of the organic electrolytic solution, by using a solid-state polyelectrolyte more lacking in chemical reactivity, the safety of a cell is raised and to omit the above-mentioned safing component is tried. Moreover, application of a solid-state polyelectrolyte is tried also in the objects, such as the flexibility of a cell configuration, simplification of a production process, and a cutback of a manufacturing cost.

[0006] As a polyelectrolyte, many complexes of polyethers, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, and an alkali-metal salt are studied. However, a polyether is difficult to acquire high ion conductivity, with sufficient mechanical strength maintained, and since conductivity is moreover greatly influenced by temperature and conductivity sufficient at a room temperature is not obtained, the polysiloxane or poly FOSUFAZEN which has the comb mold macromolecule and polyether chain which have a polyether in a side chain, the copolymer of other monomers, and a polyether in a side chain, the bridge formation object of a polyether, etc. are tried.

[0007] Furthermore, by carrying out impregnation of the electrolytic solution to a macromolecule, a gel

solid electrolyte is manufactured and to apply to a nonaqueous electrolyte cell is also tried. There are a polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, polyvinyl chloride, and polyvinyl ape phone, polyvinyl pyrrolidinone, etc. in the giant molecule currently used in this gel solid electrolyte. By using the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, the degree of crystallinity of a macromolecule is reduced, it is made easy to sink in the electrolytic solution and to raise conductivity is also tried. Moreover, to manufacture a poly membrane by desiccation of latexes, such as nitrile rubber, styrene butadiene rubber, polybutadiene, and a polyvinyl pyrrolidone, and to manufacture a lithium ion conductivity poly membrane by carrying out impregnation of the electrolytic solution to this is also tried.

[0008] However, since the diffusion rate of the ion in an electrolyte became slow when a solid electrolyte is used instead of the organic electrolytic solution, when supply of the lithium ion needed with forward and a negative electrode in the case of charge and discharge was not fully performed but high charge and discharge and low-temperature charge and discharge were performed, there was a trouble that sufficient cell engine performance was not obtained.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As for the nonaqueous electrolyte cell which used the conventional organic electrolytic solution, the electrode was not equipped with the polyelectrolyte. Therefore, when there were few amounts of pouring in of the electrolytic solution to a cell, in order that an electrode might absorb the electrolytic solution, and might not spread the electrolytic solution over the whole electrode at homogeneity and the electrolytic solution might not spread round the whole cell at homogeneity, sufficient cell engine performance was not obtained. Therefore, in order to obtain sufficient cell engine performance, the electrolytic solution needed to be poured in so much and all of the inside of an electrode and the hole of a separator and the clearance between an electrode and a separator were occupied with the electrolytic solution as the result. therefore -- \*\*\*\*(ing) -- etc. -- the reaction for which a pressure increases rapidly and serves as the beginning of exoergic chain reaction locally by evaporation of the electrolytic solution of the neighborhood of it by generation of heat of an internal short circuit part since the gas which serves as a cushion to a pressure buildup does not exist near the electrode when a safety test is performed -- being generated -- being easy -- the safety falls. Therefore, since it was necessary to restrict the utilization factor of an active material and for the capacity of a cell to be restricted, in order to raise the safety of a cell, and to have various safing components, there was a trouble that cost became high.

[0010] The nonaqueous electrolyte cell which used the conventional solid electrolyte had the trouble that sufficient cell engine performance was not obtained, when supply of a lithium ion required for electrode reaction since it is very late was not fully performed as compared with the organic electrolytic solution but the diffusion rate of the ion in a solid electrolyte performed the charge and discharge in high rate, and the charge and discharge in low temperature.

[0011] It is made in view of the above-mentioned trouble, and the safety of a cell is raised, with the cell engine performance at the time of using the organic electrolytic solution maintained, and this invention is an active material as a result. High-capacity-izing of the cell by improvement in \*\*\*\*\*, and low Kos of the cell by the abbreviation of a safing component -izing is made possible.

[0012]

[Means for Solving the Problem] Then, the above-mentioned technical problem is solved by the following invention.

[0013] It is characterized by having at least one of the copolymers which have in structure having had the positive electrode, negative electrode, or separator which made the electrolytic solution of the volume of a preparation and 95% or less 30% or more of the hole volume hold the electrode equipped with the porosity polyelectrolyte and poly vinylidene fluoride, a polyacrylonitrile, a polyvinyl chloride, and the various monomers that constitute said organic macromolecule.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The nonaqueous electrolyte cell by this invention equips the inside of the hole of an electrode, or the front face of an electrode with swelling or the porosity polyelectrolyte which

carries out humidity with the electrolytic solution. Since it has swelling or the property which carries out humidity with the electrolytic solution, even if the porosity polyelectrolyte is a case with few amounts of pouring in to a cell, it can absorb the electrolytic solution and can spread it over the whole electrode at homogeneity. Therefore, even if it is the case where it is made for a gaseous part to remain into the hole of a separator, or the hole of an electrode etc. by making the electrolytic solution more nearly little than sufficient amount of electrolytic solutions to occupy all the holes, such as a hole of a separator, and a hole of an electrode, hold on a cell, the electrolytic solution can be spread over the whole electrode and sufficient cell engine performance can be obtained. therefore -- \*\*\*\*(ing) -- etc. -- since the gas which serves as a cushion to a pressure buildup exists near the electrode when a safety test is performed, even if it is the case where the electrolytic solution of the neighborhood of it evaporates by generation of heat of an internal short circuit part, a local pressure buildup eases substantially -- having -- the beginning of exoergic chain reaction \*\*\*\* -- being generated -- being hard -- the safety improves. Therefore, since it becomes possible to be able to consider as the cell of high capacity since it becomes possible to raise the utilization factor of the restricted active material in order to raise the safety of a cell, and to omit various safing components, cost can be made low.

[0015] In this invention, since the macromolecule with which an electrode is equipped has a hole holding a gas and the electrolytic solution of isolation unlike the conventional solid electrolyte cell, ion diffuses the inside of the electrolytic solution of isolation at high speed, and sufficient cell engine performance is obtained.

[0016] In order that swelling or the porosity macromolecule which carries out humidity may act as a polyelectrolyte in a cell with the electrolytic solution used in this invention, ion becomes movable also about swelling or the part of a macromolecule which carried out humidity not only with the inside of the electrolytic solution in the hole of a macromolecule but with the electrolytic solution. Therefore, supply of ion is fully performed also to the part covered with the macromolecule of an electrode. Since the polyelectrolyte by this invention has the hole, the distance from the part which ion could move the inside of the electrolytic solution in the hole of a polyelectrolyte to the high speed, and was covered with the polyelectrolyte of an electrode to the hole of a polyelectrolyte is dramatically short. Therefore, diffusion of the ion in a polyelectrolyte Even if a number is a small case as compared with the electrolytic solution, supply of the ion to an electrode is performed promptly and sufficient cell engine performance is obtained.

[0017]

[Example] Hereafter, it explains using the suitable example of this invention.

[0018] (Example 1) According to the following procedure, the nonaqueous electrolyte cell by this invention of an example 1 was manufactured.

[0019] Graphite 81Wt%, poly vinylidene fluoride (PVDF) 9Wt%, the active material paste which mixed N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 10Wt% was applied on copper foil with width of face of 22mm, a die length [ of 500mm ], and a thickness of 14 micrometers, it dried at 150 degrees C, and NMP was evaporated. This activity was performed to both sides of copper foil and the negative electrode which equipped both sides with the active material layer was manufactured.

[0020] To both sides of the above-mentioned negative electrode, it is N about PVDF20Wt%. The giant-molecule paste which dissolved to \*\* 80Wt% was applied using the doctor blade method. The clearance between the cutting edges of a doctor blade was set as 100 micrometers at that time. This negative electrode was left for 2 hours, after making a macromolecule paste permeate into the hole of an active material layer with osmotic pressure, it was made to be immersed underwater, and free passage porosity-ized processing was performed to PVDF using the wet method of permuting NMP with water, and PVDF was solidified. Porosity PVDF has been arranged at both the inside of the hole of a negative electrode, and a front face, and the thickness of the PVDF layer on the front face of a negative electrode was 10 micrometers. By the above approach, the negative electrode equipped with Porosity PVDF was manufactured.

[0021] Acetylene black 6Wt%, PVDF9Wt%, what mixed NMP15Wt% was applied on aluminium foil with width of face of 20mm, a die length [ of 480mm ], and a thickness of 20 micrometers, it dried at

150 degrees C, and NMP was evaporated cobalt acid lithium 70Wt%. This activity was performed to both sides of aluminium foil, and the positive electrode which equipped both sides with the active material layer was manufactured.

[0022] Thus, the positive electrode and negative electrode which were prepared were rolled in piles with the polyethylene nature separator of 40% of porosity, it inserted into the stainless case with height of 47.0mm, a width of face [ of 22.2mm ], and a thickness of 6.4mm, and the square shape cell was assembled. Inside this cell, ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) are mixed at the rate 1:1 of a volume ratio, and it is LiPF<sub>4</sub> of 1 mol/l. The added electrolytic solution was added by vacuum clysis, and the porosity PVDF with which a negative electrode is equipped was made to swell with the electrolytic solution, and was used as the porous polyelectrolyte. By changing the amount of pouring in of the electrolytic solution, it manufactured each the cell (A) by eight kinds of this inventions, (B), (C), (D), (E), (F), (G), and two (H).

[0023] (Example 2) Except having not applied the macromolecule to a negative electrode but having applied the macromolecule to a positive electrode It manufactured each the cell (I) by this invention of an example 2, (J), (K), (L), (M), (N), (O), and two (P) like the cell (A) by this invention of an example 1, (B), (C), (D), (E), (F), (G), and (H). Spreading of the macromolecule to a positive electrode was performed as follows.

[0024] The giant-molecule paste which dissolved PVDF20Wt% to NMP80Wt% was applied to both sides of the positive electrode manufactured like the example 1 using the doctor blade method. The clearance between the cutting edges of a doctor blade was set as 100 micrometers at that time. This positive electrode was left for 2 hours, after making a macromolecule paste permeate into the hole of an active material layer with osmotic pressure, it was made to be immersed underwater, and free passage porosity-ized processing was performed to PVDF using the wet method of permuting NMP with water, and PVDF was solidified. Porosity PVDF has been arranged at both the inside of the hole of a positive electrode, and a front face, and the thickness of the PVDF layer on the front face of a positive electrode was 10 micrometers. By the above approach, the positive electrode equipped with Porosity PVDF was manufactured.

[0025] By the clysis of the electrolytic solution, the porosity PVDF with which a positive electrode is equipped was swollen with the electrolytic solution, and became a porous polyelectrolyte.

[0026] (Example 3) Except having applied the macromolecule to both the positive electrode and the negative electrode It manufactured each the cell (Q) by this invention of an example 3, (R), (S), (T), (U), (V), (W), and two (X) like the cell (A) by this invention of an example 1, (B), (C), (D), (E), (F), (G), and (H). Spreading of the macromolecule to a negative electrode performed spreading of an example 1 and the macromolecule to a positive electrode like the example 2.

[0027] By the clysis of the electrolytic solution, the porosity PVDF with which a positive electrode and a negative electrode are equipped was swollen with the electrolytic solution, and became a porous polyelectrolyte.

[0028] (Example of a comparison) As an example of a comparison, two well-known cells (Y) were manufactured from the former of nominal capacity 400mAh extent like (A) by this invention except not applying the macromolecule to an electrode, and the amount of pouring in of the electrolytic solution. The amount of pouring in of the electrolytic solution to this cell was made into the minimal dose required to show sufficient cell engine performance.

[0029] The cell (A) of an example 1 by these this inventions, (B), (C), (D), (E), (F), (G) and (H), the cell (I) of an example 2, (J), It sets at 25 degrees C using two each of well-known cells (Y) from (K), (L), (M), (N), (O) and (P), the cell (Q) of an example 3, (R), (S), (T), (U), (V), (W), (X), and the former. After charging and charging by the constant voltage of 4.1V continuously to 4.1V with the current of 1CA for 2 hours, it discharged to 2.5V with the current of 2CA. The cell (A) of an example 1 according to this invention the result of these trials, (B), (C), (D), (E), (F), (G) and (H), the cell of an example 2 (I), The well-known cell (Y) showed a comparable discharge capacity altogether from (J), (K), (L), (M), (N), (O) and (P), the cell (Q) of an example 3, (R), (S), (T), (U), (V), (W), (X), and the former, and the difference was not seen by the cell engine performance.

[0030] The cell (A) of an example 1 according to this invention to after the above-mentioned charge and discharge test, (B), (C), (D), (E), (F), (G) and (H), the cell of an example 2 (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O) and (P), the cell of an example 3 (Q), One each of well-known cells (Y) is disassembled from (R), (S), (T), (U), (V), (W), (X), and the former. As a result of measuring a positive electrode, a negative electrode, and the amount of electrolytic solutions that a separator holds, all the volume ratios of the electrolytic solution occupied for a positive electrode, a negative electrode, and the hole volume of a separator in each cell were the same. These results are shown in tables 1, 2, 3, and 4.

[0031]

[A table 1]

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
A	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
B	36	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
C	46	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
D	57	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
E	70	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
F	78	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
G	88	安全弁作動。 発煙が生じた。
H	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

[A table 2]

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
I	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
J	37	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
K	45	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
L	55	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
M	68	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
N	78	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
O	87	安全弁作動。 発煙が生じた。
P	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

[A table 3]



電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
Q	30	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
R	39	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
S	49	安全弁は作動しなかった。 発煙及び発火は生じなかった。
T	58	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
U	71	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
V	79	安全弁作動。 発煙及び発火は生じなかった。
W	86	安全弁作動。 発煙が生じた。
X	95	安全弁作動。 発煙が生じた。

[A table 4]

電池	正極、負極、及びセパレータの孔体積に占める電解液の体積比 (%)	釘刺し試験結果
Y	100	電池破裂。発火が生じた。

Moreover, the cell (A) of an example 1 by this invention, (B), (C), (D), (E), (F), (G) and (H), the cell (I) of an example 2, (J), The comparative study of the following safeties was performed using one each of well-known cells (Y) from (K), (L), (M), (N), (O) and (P), the cell (Q) of an example 3, (R), (S), (T), (U), (V), (W), (X), and the former. After charging and charging by the constant voltage of 4.5V continuously to 4.5V with the current of 1CA in a room temperature for 2 hours using these cells, the cell was stabbed with the nail of the diameter of 3mm, and was made to penetrate it. The result is shown in tables 1, 2, 3, and 4.

[0032] The cell (A) of an example 1 by this invention from these results, (B), (C), (D), (E), (F), (G) and

(H), the cell of an example 2 (I), (J), (K), (L), (M), (N), (O) and (P), the cell (Q) of an example 3, (R), (S), (T), (U), (V), (W), and (X) It can be said that it is the cell excellent in safety, so that there are few amounts of electrolytic solutions which can say that are the cell which excelled the well-known cell (Y) in safety from the former, and a positive electrode, a negative electrode, and a separator hold in the cell by this invention.

[0033] Although the copolymer of a polyacrylonitrile, a polyvinyl chloride and vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene was used besides this although poly vinylidene fluoride was used as a giant molecule of an organic polyelectrolyte, and the same cell fabrication, the charge and discharge test, and the safety test were performed in said example, the same result as the case where poly vinylidene fluoride is used altogether was shown.

[0034] Although poly vinylidene fluoride is used as a giant molecule of an organic polyelectrolyte in said example Polyethers, such as not the thing limited to this but polyethylene oxide, and polypropylene oxide, A polyacrylonitrile, poly vinylidene fluoride, a polyvinylidene chloride, Polymethylmethacrylate, polymethyl acrylate, polyvinyl alcohol, It is independent, or the poly methacrylonitrile, polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, polyethyleneimine, polybutadiene, polystyrene, polyisoprenes, or these derivatives may be mixed and used. Moreover, the macromolecule to which copolymerization of the various monomers which constitute the above-mentioned organic macromolecule was carried out may be used.

[0035] Moreover, in the cell in said example, although the porous membrane of polyethylene was used as a separator, it may not be limited to this, and you may be polypropylene, and may be the layered product of polyethylene and polypropylene. Moreover, the porosity-ized methods of a separator may be any of the extending method, a wet method, the method of using a foaming agent, the method of pasting up powder, and the method of depositing a solid-state in the film.

[0036] Moreover, in the cell in said example, although the separator of polyethylene was used as short circuit prevention film between forward and a negative electrode, when the short circuit between forward and a negative electrode is prevented by the macromolecule applied to either [ at least ] the positive electrode or the negative electrode, it is not necessary to use a separator.

[0037] moreover -- although the polyelectrolyte has been arranged in the cell in said example on both the inside of the hole of a positive electrode or a negative electrode, and a front face -- a hole -- a polyelectrolyte may be arranged on either inside or a front face.

[0038] Moreover, in the cell in said example, although PVDF porosity-ized with the wet method as a porosity polyelectrolyte was used, the porosity-ized method of a macromolecule may not be limited to this and may be an approach using a foaming agent, or a method of pasting up powder.

[0039] Moreover, in the cell in said example, although the mixed solution of EC and DEC is used as nonaqueous electrolyte Not the thing limited to this but ethylene carbonate, propylene carbonate, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, gamma-butyrolactone, A sulfolane, dimethyl sulfoxide, an acetonitrile, dimethylformamide, Polar solvents, such as dimethylacetamide, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dioxolane, and methyl acetate, or such mixture may be used.

[0040] furthermore -- although LiPF<sub>6</sub> is used in said example as a salt which nonaqueous electrolyte is made to contain -- in addition, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiSCN, LiI, LiCF<sub>3</sub> SO<sub>3</sub>, LiCl, LiBr, and LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> etc. -- lithium salt or such mixture may be used.

[0041] Furthermore, in said example, it considers as the compound which can occlusion emit positive-electrode ingredient slack alkali metal, and is LiCoO<sub>2</sub>. Although it was used, it is not limited to this. Besides this, the multiple oxide and the oxide which has a tunnel-like hole expressed with an empirical formula Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> or Li<sub>y</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (however, M transition metals, 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 2), and the metal chalcogen ghost of the layer structure can be used as an inorganic compound. as the example -- LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub>, and TiS<sub>2</sub> etc. -- it is mentioned. Moreover, as an organic compound, conductive organic macromolecules, such as the poly aniline, etc. are mentioned, for example. Furthermore, an inorganic compound and an organic compound may not be asked, but the various above-mentioned active materials may be mixed and used.

[0042] Furthermore, in said example, although graphite is used as a negative-electrode ingredient slack compound In addition, the alloy of aluminum, Si, Pb, Sn, Zn, Cd, etc. and a lithium, LiFe 2O3 etc. -- the lithium nitride (Li3 N) of carbonaceous ingredients, such as transition-metals oxide, such as a transition-metals multiple oxide, MoO2, and a stannic-acid ghost, graphite, and carbon, Li5, etc., metal lithium foils, or such mixture may be used.

[0043]

[Effect of the Invention] As stated above, the nonaqueous electrolyte cell concerning this invention is characterized by the following thing.

[0044] The nonaqueous electrolyte cell by this invention equips the inside of the hole of an electrode, or the front face of an electrode with swelling or the porosity polyelectrolyte which carries out humidity with the electrolytic solution. Since it has swelling or the property which carries out humidity with the electrolytic solution, even if the porosity polyelectrolyte is a case with few amounts of pouring in to a cell, it can absorb the electrolytic solution and can spread it over the whole electrode at homogeneity. Therefore, even if it is the case where it is made for a gaseous part to remain into the hole of a separator, or the hole of an electrode etc. by making the electrolytic solution more nearly little than sufficient amount of electrolytic solutions to occupy all the holes, such as a hole of a separator, and a hole of an electrode, hold on a cell, the electrolytic solution can be spread over the whole electrode and sufficient cell engine performance can be obtained. therefore -- \*\*\*\*(ing) -- etc. -- the reaction for which it is eased substantially and a local pressure buildup serves as the beginning of exoergic chain reaction even if it is the case where the electrolytic solution of the neighborhood of it evaporates by generation of heat of an internal short circuit part, since the gas which serves as a cushion to a pressure buildup exists near the electrode when a safety test is performed -- being generated -- being hard -- the safety improves. Therefore, since it becomes possible to be able to consider as the cell of high capacity since it becomes possible to raise the utilization factor of the restricted active material in order to raise the safety of a cell, and to omit various safing components, cost can be made low.

[0045] In this invention, since the macromolecule with which an electrode is equipped has a hole holding a gas and the electrolytic solution of isolation unlike the conventional solid electrolyte cell, ion diffuses the inside of the electrolytic solution of isolation at high speed, and sufficient cell engine performance is obtained.

[0046] In order that swelling or the porosity macromolecule which carries out humidity may act as a polyelectrolyte in a cell with the electrolytic solution used in this invention, ion becomes movable also about swelling or the part of a macromolecule which carried out humidity not only with the inside of the electrolytic solution in the hole of a macromolecule but with the electrolytic solution. Therefore, supply of ion is fully performed also to the part covered with the macromolecule of an electrode. Since the polyelectrolyte by this invention has the hole, the distance from the part which ion could move the inside of the electrolytic solution in the hole of a polyelectrolyte to the high speed, and was covered with the polyelectrolyte of an electrode to the hole of a polyelectrolyte is dramatically short. Therefore, even if the diffusion coefficient of the ion in a polyelectrolyte is a small case as compared with the electrolytic solution, supply of the ion to an electrode is performed promptly and sufficient cell engine performance is obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell characterized by having the positive electrode, negative electrode, or separator which made the electrolytic solution of the volume of a preparation and 95% or less 30% or more of the hole volume hold the electrode equipped with the porosity polyelectrolyte.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 characterized by having at least one of the copolymers which have in structure poly vinylidene fluoride, a polyacrylonitrile, a polyvinyl chloride, and the various monomers that constitute said organic macromolecule.

---

[Translation done.]